

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 22 日 (22.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/064690 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09D 11/10, C08L 51/06, C08K 5/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00908

(22) 国際出願日: 2002 年 2 月 5 日 (05.02.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-39974 2001 年 2 月 16 日 (16.02.2001) JP
特願 2001-396542
2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 光井 秀明 (MITSUI, Hideaki) [JP/JP]; 〒740-0003 山口県 岩国市 飯田町 2-8-1 日本製紙株式会社 化学品開発研究所内

Yamaguchi (JP). 小野寺 勇雄 (ONODERA, Isao) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5-2 1-1 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 村本 博則 (MURAMOTO, Hironori) [JP/JP]; 〒740-0003 山口県 岩国市 飯田町 2-8-1 日本製紙株式会社 化学品開発研究所内 Yamaguchi (JP). 吉岡 英敏 (YOSHIOKA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒740-0003 山口県 岩国市 飯田町 2-8-1 日本製紙株式会社 化学品開発研究所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 箕浦 清 (MINOURA, Kiyoshi); 〒102-0073 東京都 千代田区 九段北 3 丁目 2 番 2 号 九段ビル 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, ID, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR PRINTING INK AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 印刷インキ用樹脂組成物およびその製造方法

(57) Abstract: A resin composition for toluene-free printing inks having satisfactory high-temperature stability. The composition is characterized by comprising: a graft copolymer obtained by reacting an acrylic monomer having an ethylenically unsaturated bond with an oxidized chlorinated polyolefin having a weight-average molecular weight of 3,000 to 50,000 in the presence of a polar solvent; and an alicyclic solvent.

(57) 要約:

高温安定性の良好なノントルエン型印刷インキ用樹脂組成物を提供する。

極性溶剤の存在下、重量平均分子量が 3000~50000 の酸化処理塩素化ポリオレフィンにエチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体を反応させたグラフト共重合体と、脂環式溶剤からなることを特徴とする印刷インキ用樹脂組成物。



WO 02/064690 A1

明 細 書

印刷インキ用樹脂組成物およびその製造方法

技術分野

本発明は、印刷インキ用樹脂組成物及びその製造方法に関する。さらに詳しくは各種プラスチックフィルム、プラスチックシートまたは合成樹脂成型物用の被覆用として有用な、しかも全くトルエン等の芳香族系溶剤を含有しない印刷インキ用樹脂組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

印刷インキの原料である塩素化ポリオレフィン、トルエン等の芳香族溶剤以外には溶解しづらい。また、塩素化ポリオレフィン、ウレタン樹脂との相溶性に乏しく、塩素化ポリオレフィンの良溶剤であるトルエンが存在しない系では、ほとんど相溶しない。さらに、印刷インキにおいて、乾燥性や、バインダー樹脂の溶解性に優れるという理由から、塩素化ポリオレフィンや、塩素化ポリオレフィンをウレタン変性した樹脂を用いた印刷インキには、トルエン等の芳香族溶剤が好んで使用されている。

近年、作業環境問題が大きく取り上げられるようになり、印刷インキに多く使用されている芳香族溶剤の削減が叫ばれている。特に、食品包装用フィルムの印刷物に関しては、印刷インキに残留する溶剤にも注目され、トルエン等の芳香族溶剤量低減が強く望まれている。また、トルエンを使用したものは、高温安定性に問題があることから、高温安定性の良好なノントルエン型印刷インキ用樹脂の開発が急務である。

そこで、基材フィルムを選ばない汎用性の高い印刷インキ用樹脂として、塩素化ポリオレフィンのウレタン変性物が提案されている（特開平 1-252606、特開平 4-4148、特開平 11-61024 号公報、等）。しかし、これらは、ウレタン変性する際、鎖伸長剤としてアミン系樹脂を使用し、塩素化樹脂を反応するためか、経時的に色数が上昇する。その結果、インキに使用する場合、色調変化が大きく、場合により配合を変更しなければならない等の問題があった。

本発明は、トルエン等の芳香族系溶剤を全く使用しない、溶液性状、高温安定性が良好で、かつ、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ニトロセルロース等のインキ用樹脂との相溶性に優れる印刷インキ用樹脂組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、トルエン等の芳香族系溶剤を全く使用しない、溶液性状、高温安定性が良好で、かつ、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ニトロセルロース等のインキ用樹脂との相溶性に優れる印刷インキ用樹脂組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、鋭意検討した結果、重量平均分子量が 3000～50000 かつ塩素含有率が 10～50 wt% の酸化処理塩素化ポリオレフィンにエチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体を反応させたグラフト共重合体と、非芳香族系極性溶剤と脂環式溶剤の混合溶剤を含む印刷インキ用樹脂組成物により、上記問題点を解決するに至った。

本発明に用いられる酸化処理塩素化ポリオレフィンは、ポリオレフィン系基材フィルムに対し付着性を付与するための成分であり、塩素化ポリオレフィンを酸化して得られたものである。

酸化処理塩素化ポリオレフィンとは、通常の塩素化反応で、容易に得られる。例えば、 α -オレフィン共重合体をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解した後、紫外線を照射しながら、あるいは、有機過酸化物の存在下、ガス状の塩素及び空気、酸素、オゾンより選ばれた少なくとも1種以上を同時に吹き込むことにより得られる。酸化処理塩素化ポリオレフィンには、水酸基、カルボキシル基、過酸等が形成されるため、各種の高分子反応を行うことができる。従って、エチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体との反応が可能である。

酸化の進行は、赤外分光光度計で測定した 1730 cm^{-1} 付近の吸収が増大することで判断できる。又、酸化の程度は、下式の尺度によって測定した官能基指数により確認できる。酸化処理塩素化ポリオレフィンと単量体との反応性が改善されるため、該官能基指数は5～30%が好ましい。より好ましくは10～25%である。

(式)

$$\left(\frac{1730\text{ cm}^{-1}\text{ の吸光度}}{1460\text{ cm}^{-1}\text{ の吸光度}} \right) \times 100 = \text{官能基指数 (\%)}$$

酸化処理塩素化ポリオレフィンの原料ポリオレフィンには、結晶性ポリプロピレン、非晶質ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン-プロピレン- α -オレフィン共重合体などが使用できる。

酸化処理塩素化ポリオレフィンは、塩素含有率が10～50wt%のものが使用でき、好ましくは15～40wt%である。塩素含有率が、10wt%より低いと酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶

剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式溶剤などの、芳香族系溶剤以外の溶剤への溶解性に劣り、塩素含有率が50wt%を超えるとポリプロピレン系基材フィルムとの付着性が劣る。尚、本発明における塩素含有率は、JIS-K7229に基づいて測定した値である。

また、酸化処理塩素化ポリオレフィンは、重量平均分子量が、3000～50000のものが使用できる。重量平均分子量が3000未満であると、樹脂の凝集力が弱く基材への付着性が劣り、50000を超えると、他樹脂との相溶性が悪くなり好ましくない。尚、本発明における重量平均分子量は、ポリスチレン樹脂を標準として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定した値である。

酸化処理塩素化ポリオレフィンは、通常トルエン溶液で扱われるが、本発明ではトルエンは一切使用しない。クロロホルム溶媒中で塩素化して得た、酸化処理塩素化ポリオレフィンのクロロホルム溶液は、安定剤（エポキシ化合物等）を添加した後、スクリーシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えた、ベント付き押出機に供給して固形化する。固形化の方法は、公知の方法で、例えば、押出機の吹出口部分に水中カットペレタイザーを備えたベント付押出機、ベント付き押出機及びストランド状の樹脂をカットするペレタイザー等を使用して実施できる。

塩素化樹脂には、安定剤としてエポキシ化合物が添加される。エポキシ化合物は、特に限定されないが、塩素化樹脂と相溶するものが好ましい。エポキシ当量が100から500程度のもので、一分子当たり1個以上のエポキシ基を有する化合物が例示できる。例えば、天然の不飽和基を有する植物油を、過酢酸などの過酸でエポキシ化したエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油。また、オレイン

酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の不飽和脂肪酸をエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類。エポキシ化テトラヒドロフタレートに代表されるエポキシ化脂環化合物。ビスフェノールAや多価アルコールとエピクロルヒドリンを縮合した、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が例示される。また、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアシルグリシジルエーテル、アシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、*sec*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェノールポリエチレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表される、モノエポキシ化合物類が例示される。また、ポリ塩化ビニル樹脂の安定剤として使用されている、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属石鹸類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチルマレート等の有機金属化合物類、ハイドロタルサイト類化合物も使用でき、これらを単独でも、併用することもできる。安定剤は、酸化処理塩素化ポリオレフィンに対して、1～5重量%（固形分換算）添加するのが好ましい。

本発明では、上記の方法によって得られた酸化処理塩素化ポリオレフィンに、非芳香族系極性溶剤の存在下で、重合開始剤を用いて、エチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体を反応させ、グラフト共重合体を得る。

本発明に用いる非芳香族系極性溶剤としては、エステル系溶剤又はケトン系溶剤が挙げられる。エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等をあげることができる。ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等をあげ

ることができる。これらは、単独でも複数組み合わせ用いてもよい。反応時における、極性溶剤の量は、酸化処理塩素化ポリオレフィンの固形分濃度が、40～80重量%の範囲とすることが好ましい。この範囲を外れると、エチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体のグラフト効率が低くなり、溶液性状が悪くなるという欠点がある。

また本発明では、上記極性溶剤に、30wt%以下の範囲で脂環式溶剤を混合した混合溶剤を用いて反応を行っても良い。脂環式溶剤としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、エチルシクロペンタン、p-メンタン等をあげることができる。混合溶剤中、脂環式溶剤が30wt%を超えると、エチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体のグラフト効率が低くなり、溶液性状が悪いのみならず、併用するウレタン等の他樹脂との相溶性も悪くなり、好ましくない。

反応に用いる重合開始剤は、公知のものの中から、適宜選択することができるが、有機過酸化物が好ましい。例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイド等が挙げられる。また、反応温度は、常温～溶剤の沸点以下の範囲で実施でき、反応時間は1～10時間が適当である。

本発明で使用するエチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体とは、一分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体で、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、アクリル酸又はメタクリル酸等が挙げられる。これらは単独でも、複数併用してもよい。

本発明において、酸化処理塩素化ポリオレフィンに対する、エチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体の割合は、1～50 wt%の範囲が好ましい。1 wt%未満では、上記溶剤に対してのウレタン樹脂等の他樹脂と相溶性が悪い。50 wt%を超えると、上記溶剤に対しての溶解性が悪くなるばかりでなく、不溶性のホモポリマーを生成し、場合により析出するため、印刷インキ用樹脂として好ましくない。

本発明の印刷インキ用樹脂組成物は、上記の方法で得られたグラフト重合体に、さらに脂環式溶剤を配合したものである。脂環式溶剤としては、前記したものをを用いることができる。本発明のインキ用樹脂組成物は、脂環式溶剤が、全溶剤分に対して10～90 wt%の割合になるよう配合するのが好ましい。脂環式溶剤が、10 wt%未満又は90 wt%を超えると、溶液性状が不良となり好ましくない。

本発明の印刷インキ用樹脂組成物は、インキ製造時のハンドリングの点で、樹脂固形分濃度が30～70 wt%が好ましい。本発明の印刷インキ用樹脂組成物は、そのままインキとして用いても良いが、本発明の効果を阻害しない範囲で、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステルポリオール、セルロースアセテートブチレート、硝化綿等の樹脂、顔料、溶剤、その他の添加剤を加えて用いても良い。

発明を実施するための最良の形態

本発明の特徴とするところは、酸化処理塩素化ポリオレフィンとエチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体を反応させる時の溶剤に、非芳香族系極性溶剤、又は該極性溶剤と脂環式溶剤の混合溶剤を使用することによって、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ニトロセルロース等のインキ用樹脂との相溶性に優れ、かつ高温安

定性の良好なインキ用樹脂組成物を得ることが出来るという点である。

また、酸化処理塩素化ポリオレフィンと、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ニトロセルロース等との相溶性を上げるためには、酸化処理塩素化ポリオレフィンにエチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体を導入させ、樹脂の極性を上げることが重要と考えられる。さらに、非芳香族系極性溶剤、又は該極性溶剤と脂環式溶剤の混合溶剤の存在下において、酸化処理塩素化ポリオレフィンとエチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体をグラフト重合して得られたグラフト共重合体を脂環式溶剤に溶解することも、各樹脂との相溶性を上げる一因となっていると思われる。

<実施例>

次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(試作例－１)

160℃における溶融粘度が約4000 mPa・sであるアイソタクチックポリプロピレン300gを、ガラスライニングされた反応釜に投入した。5Lのクロロホルムを加え、2 kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながら塩素ガス及び酸素ガスを吹き込み、官能基指数が20%、塩素含有率が32 wt%まで塩素化した。反応終了後、安定剤としてエポキシ化合物（エポサイザーW-100EL、大日本インキ化学工業（株）製）を18g添加し、スクリュウシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機（二軸押出機 KZW40-34MG、（株）テクノベル製）に供給して、脱溶剤し、固形化した。得られた酸化処理塩素化ポリプロピレンの重量平均分子量は11000で

あった。

(試作例－２)

160℃における溶融粘度が約4200 mPa・sであるアイソタクチックポリプロピレン300gをガラスライニングされた反応釜に投入し、5Lのクロロホルムを加え、2 kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながら塩素ガス及び酸素ガスを吹き込み、官能基指数が23%、塩素含有率が39 wt%まで塩素化した。反応終了後、安定剤としてエポキシ化合物（エピオール SB、日本油脂（株）製）を18g添加し、試作例1と同様にして、脱溶剤し、固形化した。得られた酸化処理塩素化ポリプロピレンの重量平均分子量は18000であった。

(試作例－３)

160℃における溶融粘度が約4200 mPa・sであるアイソタクチックポリプロピレン300gをガラスライニングされた反応釜に投入し、5Lのクロロホルムを加え、2 kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながら塩素ガス及び酸素ガスを吹き込み、官能基指数が18%、塩素含有率が68 wt%まで塩素化した。反応終了後、安定剤としてエポキシ化合物（エピオール SB、日本油脂（株）製）を18g添加し、試作例1と同様にして、脱溶剤し、固形化した。得られた酸化処理塩素化ポリプロピレンの重量平均分子量は10000であった。

(実施例－１)

攪拌機、温度計、還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた4口フラスコに、試作例－1で得た酸化処理塩素化ポリプロピレン380

g と酢酸エチル 200 g を仕込み、70℃で加温溶解した。次に、ベンゾイルパーオキサイド(以下、BPOと略)3.8 g を添加し、10 分間保持した後、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート(以下、2-HEMAと略)20 g を3時間かけて添加した。その後、70℃に保持したまま、後反応を3時間実施し、グラフト共重合体溶液を得た。さらに、メチルシクロヘキサン(以下、MCHと略)を200 g 添加して、固形分濃度 50 wt% の樹脂組成物とした。

(実施例-2)

実施例-1 で用いた反応器に、試作例-2 で得た酸化処理塩素化ポリプロピレン 400 g、MCH 40 g、酢酸エチル 360 g を仕込み、70℃で加温溶解した。次に、BPO 3.8 g を添加し、10 分間保持した後、2-HEMA 20 g を3時間かけて添加した。その後、70℃に保持したまま、後反応を3時間実施し、グラフト共重合体溶液を得た。さらに、MCH を20 g 添加して、固形分濃度 50 wt% の樹脂組成物とした。

(実施例-3)

実施例-1 で用いた反応器に、試作例-2 で得た酸化処理塩素化ポリプロピレン 320 g、MCH 20 g、酢酸エチル 150 g を仕込み、70℃で加温溶解した。次に、BPO 3.8 g を添加し、10 分間保持した後、2-HEMA 80 g を3時間かけて添加した。その後70℃に保持したまま、後反応を3時間実施し、グラフト共重合体溶液を得た。さらに、MCH を230 g 添加し、固形分濃度 50 wt% の樹脂組成物とした。

(実施例－４)

実施例－１で用いた反応器に、試作例－２で得た酸化処理塩素化ポリプロピレン 380 g、MCH 20 g、酢酸エチル 150 g を仕込み、70℃で加温溶解した。次に、BPO 3.8 g を添加し、10 分間保持した後、グリシジルメタアクリレート(以下、GMA と略) 20 g を 3 時間かけて添加した。その後 70℃に保持したまま、後反応を 3 時間実施し、グラフト共重合体溶液を得た。さらに、MCH を 230 g 添加し、固形分濃度 50 wt% の樹脂組成物とした。

(実施例－５)

実施例－１で用いた反応器に、試作例－１で得た酸化処理塩素化ポリプロピレン 400 g、エチルシクロヘキサン(以下、ECH と略) 40 g、酢酸エチル 200 g を仕込み、70℃で加温溶解した。次に、BPO 3.8 g を添加し、10 分間保持した後、2-HEMA 20 g を 3 時間かけて添加した。その後 70℃に保持したまま、後反応を 3 時間実施し、グラフト共重合体溶液を得た。さらに、ECH を 180 g 添加し、固形分濃度 50 wt% の樹脂組成物とした。

(比較例－１)

実施例－１で用いた反応器に、試作例－１で得た酸化処理塩素化ポリプロピレン 380 g、MCH 400 g を仕込み、70℃で加温溶解した。次に、BPO 3.8 g を添加し、10 分間保持した後、2-HEMA 20 g を 3 時間かけて添加した。その後、70℃に保持したまま、後反応を 3 時間実施し、グラフト共重合体溶液を得た。得られたグラフト共重合体溶液の固形分濃度は 50 wt% であり、これを樹脂組成物とした。

(比較例－２)

実施例－１で用いた反応器に、試作例－２で得た酸化処理塩素化ポリプロピレン 380 g、酢酸エチル 400 g を仕込み、70℃で加温溶解した。次に、BPO 3.8 g を添加し、10 分間保持した後、2-HEMA 20 g を3時間かけて添加した。その後、70℃に保持したまま、後反応を3時間実施し、グラフト共重合体溶液を得た。得られたグラフト共重合体溶液の固形分濃度は50 wt%であり、これを樹脂組成物とした。

(比較例－３)

実施例－１で用いた反応器に、試作例－３で得た酸化処理塩素化ポリプロピレン 380 g、MCH 200 g、酢酸エチル 200 g を仕込み、70℃で加温溶解した。次に、BPO 3.8 g を添加し、10 分間保持した後、2-HEMA 20 g を3時間かけて添加した。その後、70℃に保持したまま、後反応を3時間実施し、グラフト共重合体溶液を得た。得られたグラフト共重合体溶液の固形分濃度は50 wt%であり、これを樹脂組成物とした。

(比較例－４)

実施例－１で用いた反応器に、試作例－１で得た酸化処理塩素化ポリプロピレン 400 g、MCH 200 g 及び酢酸エチル 200 g を仕込み、70℃で加温溶解し、固形分 50 wt% の酸化処理塩素化ポリプロピレン溶液を得た。これを樹脂組成物とした。

(比較例－５)

実施例－１で用いた反応器に、試作例－２で得た酸化処理塩素化ポリプロピレン 400 g、MCH 47 g、酢酸エチル 267 g を仕

込み、60℃で加温溶解した。その後、2,2,4-トリメチルヘキサンジオールとアジピン酸を縮重合して得られた水酸基価が 112KOHmg/g のポリエステルポリオール 71 g、イソホロンジイソシアネート 31 g を添加し、8 時間反応させた。次に、イソホロンジアミン 6 g、MCH 85 g、イソプロピルアルコール(以下、IPA と略) 101 g を添加し、攪拌下 40℃で 2 時間反応させた。得られたウレタン変性した酸化処理塩素化ポリプロピレン溶液の固形分濃度は 50 wt% であり、これを樹脂組成物とした。

実施例 1～5、比較例 1～4 に使用した原材料、反応条件を表 1 に示した。

(表 1)

	樹脂 種類	樹脂 重量 (g)	反応時の溶液組成 ^{*1} (脂環式溶剤の割合%)	アクリル系単量体 種類 重量 (g) (樹脂に対する割合%)	グラフト共重合 体への脂環式溶 剤の添加量 (g)	全溶剤中の脂 環式の割合 (%)
実 1	試作例 1	380	200/0 (0)	2HEMA 20 (5.3)	200	50.0
2	試作例 2	400	360/40 (10.0)	2HEMA 20 (5.0)	20	14.3
3	試作例 2	320	150/20 (11.8)	2HEMA 80 (25.0)	230	62.5
4	試作例 2	380	150/20 (11.8)	GMA 20 (5.3)	230	62.5
5	試作例 1	400	200/40 (16.7)	2HEMA 20 (5.0)	180	52.4
比 1	試作例 1	380	0/400 (100)	2HEMA 20 (5.3)	0	100
2	試作例 2	380	400/0 (0)	2HEMA 20 (5.3)	0	0
3	試作例 3	380	200/200 (50.0)	2HEMA 20 (5.3)	0	50.0
4	試作例 1	400	200/200 (50.0)	- (0)	0	50.0

反応時の溶液組成^{*1}：極性溶剤／脂環式溶剤（重量比）

次に、各実施例で得られた樹脂組成物について、以下の試験を行った。

・高温安定性

実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 5 で得られた樹脂組成物について、製造直後と 50℃で 1 ヶ月保管した後の色数（ガードナー色数）の経時変化を調査した。その結果を表 2 に示す。

・相溶性試験

実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 5 で得られた樹脂組成物と、インキ用ウレタン樹脂（サンプル IB-422、三洋化成工業（株））またはポリエステル樹脂（デスモフェン 670、住友バイウレタン（株））とを、固形分重量比 1 / 9 で混合し、酢酸エチルで、全樹脂濃度 30 wt% に調整した。得られた混合樹脂溶液の状態を目視にて判定した。結果を表 2 に示す。表中、評価基準は、◎：クリアー（分離無し）、×：不良（沈殿あり）、である。

(表 2)

表 2 高温安定性及び相溶性試験結果

	色数 50°C × 1 ヶ月	相 溶 性	
		ウレタン樹脂	ポリエステル樹脂
実 1	変化なし	◎	◎
実 2	変化なし	◎	◎
実 3	変化なし	◎	◎
実 4	変化なし	◎	◎
実 5	変化なし	◎	◎
比 1	変化なし	×	×
比 2	変化なし	×	×
比 3	変化なし	×	×
比 4	変化なし	×	×
比 5	5 (初期) → 10	◎	◎

・ 接着性試験

相溶性試験に用いた、混合樹脂溶液（30 wt% 溶液）を用いて、下記の材料を混合し、ペイントシェイカーで練肉して、白色印刷インキを調整した。

混合溶液 40 部
 顔料（チタン白） 30 部
 酢酸エチル 20 部
 IPA 15 部

得られた白色印刷インキを、#10 マイヤーバーで、延伸ポリプロピレンフィルム(OPP)、ポリエステルフィルム(PET)、ナイロンフィルム(NY)に塗工した。塗工面にセロファンテープを貼り付け、これ

を急速に剥がしたときの塗工面の状態を観察した。結果を表 3 に示す。表中、◎：極めて良好、○：良好、△：やや不良、×：不良、である。

(表 3)

表 3 接着性試験結果

	インキ用ウレタン樹脂との混合物			ポリエステル樹脂との混合物		
	OPP	PET	NY	OPP	PET	NY
実 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比 1	△	○	○	△	○	○
比 2	△	○	○	△	○	○
比 3	×	○	○	×	○	○
比 4	◎	×	×	◎	×	×
比 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎

産業上利用可能性

表 2、3 の結果より、本発明の印刷インキ用樹脂組成物は、高温安定性に優れ、かつインキ用ウレタン樹脂又はポリエステル樹脂との相溶性にも優れている。また、OPP、PET、NY といった各種フィルムに対して、優れた接着性を有することから、産業上有用であることが分かる。

さらに、本発明の印刷インキ用樹脂組成物は、製造工程においても、全くトルエン等の芳香族系溶剤を使用しないので、環境的にも優れている。

請求の範囲

1. 重量平均分子量が3000～50000かつ塩素含有率が10～50wt%の酸化処理塩素化ポリオレフィンにエチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体を反応させたグラフト共重合体と、非芳香族系極性溶剤と脂環式溶剤の混合溶剤を含む印刷インキ用樹脂組成物。
2. 樹脂固形分濃度が30～70wt%である請求項1記載の印刷インキ用樹脂組成物。
3. 前記混合溶剤において、脂環式溶剤が10～90wt%含有される請求項1又は2記載の印刷インキ用樹脂組成物。
4. 前記酸化処理塩素化ポリオレフィンに対するエチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体が1～50wt%である請求項1～3いずれか1項記載の印刷インキ用樹脂組成物。
5. 非芳香族系極性溶剤の存在下、重量平均分子量が3000～50000かつ塩素含有率が10～50wt%の酸化処理塩素化ポリオレフィンにエチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体を反応させて得られたグラフト共重合体に、さらに脂環式溶剤を混合することを特徴とする印刷インキ用樹脂組成物の製造方法。
6. 脂環式溶剤を全溶剤分に対して10～90wt%の範囲になるよう混合する請求項5記載の印刷インキ用樹脂組成物の製造方法。

7. 酸化処理塩素化ポリオレフィンに対するエチレン性不飽和結合を有するアクリル系単量体の割合が1～50 wt%である請求項5又は6記載の印刷インキ用樹脂組成物の製造方法。

8. 非芳香族系極性溶剤と30 wt%以下の脂環式溶剤との混合溶剤の存在下で反応させる請求項5～7いずれか1項記載の印刷インキ用樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/10, C08L51/06, C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00-13/00, C08L51/00-51/10, C08K5/00-5/59

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-323236 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; Par. Nos. [0040] to [0061] (Family: none)	1-8
Y	JP 8-92427 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 09 April, 1996 (09.04.96), Claims; Par. Nos. [0001] to [0002], [0013], [0030] to [0034] (Family: none)	1-8
Y	JP 9-118803 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 06 May, 1997 (06.05.97), Claims; Par. Nos. [0010], [0032] to [0034], [0050] (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 April, 2002 (25.04.02)

Date of mailing of the international search report
21 May, 2002 (21.05.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D11/10, C08L51/06, C08K5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D11/00-13/00, C08L51/00-51/10,
C08K5/00-5/59

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 11-323236 A (日本製紙株式会社) 1999. 1 1. 26, 【特許請求の範囲】, 【0040】-【0061】 (フ ァミリー無し)	1-8
Y	J P 8-92427 A (日本製紙株式会社) 1996. 04. 09, 【特許請求の範囲】, 【0001】-【0002】, 【00 13】, 【0030】-【0034】 (ファミリー無し)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 04. 02

国際調査報告の発送日

21.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子



4V

3133

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-118803 A (日本製紙株式会社) 1997. 05. 06, 【特許請求の範囲】, 【0010】, 【0032】 - 【0034】, 【0050】 (ファミリー無し)	1-8